

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:	102 32 305.4
Anmeldetag:	17. Juli 2002
Anmelder/Inhaber:	Goldschmidt AG, Essen, Ruhr/DE
Bezeichnung:	Verfahren zur Herstellung von organomodifizierten Polysiloxanen unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten
IPC:	C 08 G 77/08

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

АСТРЫ

G o l d s c h m i d t A G, Essen

Verfahren zur Herstellung von organomodifizierten Polysiloxanen
unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von organomodifizierten Polysiloxanen durch übergangsmetallkatalysierte Addition von SiH-Gruppen enthaltenden Polysiloxanen an CC-Mehrfachbindungen enthaltende Substanzen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten und der damit verbundenen unmittelbaren Wiederverwendbarkeit der Übergangsmetallkatalysatoren für nachfolgende Katalysezyklen.

Unter den Verfahren zum Aufbau und zur Modifizierung von Organopolysiloxanen kommt der übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung eine besondere Bedeutung zu, da sie in vielfältiger Weise SiC-Verknüpfungen ermöglicht. Ungeachtet der Anwendungsbreite dieser Reaktion ist deren technische Umsetzung jedoch oft von erheblichen Schwierigkeiten begleitet.

Ein Problem stellt die zeitlich veränderliche und vielen Störeinflüssen ausgesetzte Katalysatoraktivität dar.

Nachteilig bei der übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung nach dem Stand der Technik (siehe Bogdan Marcniec in „Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds“, Volume 1, Eds: Boy Cornils, Wolfgang A. Herrmann, VCH, Weinheim, 1996, S.487-494) ist ferner, dass der Katalysator in der Regel im Produkt verbleibt beziehungsweise nur mit erheblichem Aufwand aus den Produkten entfernt werden kann (Kosten für die Extraktion des Katalysators).

In der homogenen Katalyse stellt die Abtrennung bzw. Immobilisierung sowie insbesondere die unmittelbare Wiederverwendung des Katalysators sowohl aus ökonomischen als auch ökologischen Gesichtspunkten heraus generell ein großes Problem dar. Dies führt wiederum zu Bemühungen, die Menge an eingesetztem Katalysator

möglichst gering zu halten, was aber andererseits relativ lange Reaktionszeiten bedingt.

Eine technische Anwendung ist vor diesem Hintergrund nur dann
5 wirtschaftlich sinnvoll, wenn die Katalysatorverluste, in Kombi-
nation mit akzeptablen Reaktionszeiten, sehr gering gehalten wer-
den können.

Es besteht daher Bedarf an Verfahren, die es ermöglichen, den Ka-
10 talsator a) möglichst ohne Verluste und b) mit der ge-
ringstmöglichen Belastung für die Produkte zu rezyklieren.

In der Vergangenheit wurde deshalb intensiv an „Heterogeni-
sierung“, „Immobilisierung“ und „Verankerung“ homogener Katalysa-
15 toren zur vereinfachten Katalysatorabtrennung von den Produkten
sowie Katalysatorrückgewinnung gearbeitet (allgemein siehe „Ap-
plied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds“, Vo-
lume 2, Eds: Boy Cornils, Wolfgang A. Herrmann, VCH, Weinheim,
1996, S.573-623.). Zu Arbeiten zur Immobilisierung von Übergangs-
20 metallkomplexen für den Einsatz in der Hydrosilylierungsreaktion
siehe: Bogdan Marcniec in „Applied Homogeneous Catalysis with Or-
ganometallic Compounds“, Volume 1, Eds: Boy Cornils, Wolfgang A.
Herrmann, VCH, Weinheim, 1996, S.494-496 und hierin zitierte Li-
teratur.

25

Neben beispielsweise der Extraktion der Katalysatoren oder deren
Adsorption an Ionenaustauschern ist eine mehrphasige Reak-
tions-
führung eine weitere Möglichkeit zur Trennung von Produkt- und
Katalysatorphase. Hierbei wird die begrenzte Mischbarkeit der
30 Produktphase mit der Katalysatorphase zur Abtrennung ausgenutzt.

In den letzten Jahren hat die Zweiphasenreaktion mit ionischer
Flüssigkeit stetig an Bedeutung gewonnen. In allen bekannten Bei-
spielen bildet die ionische Flüssigkeit die Phase, in der der Ka-
35 talsator gelöst vorliegt.

Als ionische Flüssigkeit („ionic liquids“) bezeichnet man bei niedrigen Temperaturen (< 100 °C) schmelzende Salze, die eine neuartige Klasse von Lösungsmitteln mit nichtmolekularem, ionischen Charakter darstellen. Im Gegensatz zu klassischen Salzen schmelzen, die hochschmelzende, hochviskose und sehr korrosive Medien darstellen, sind ionische Flüssigkeiten bereits bei niedrigen Temperaturen flüssig und relativ niedrig viskos (K.R. Seddon J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997, 68, 351-356).

Ionische Flüssigkeiten bestehen in den meisten Fällen aus Anionen wie Halogeniden, Carboxylaten, Phosphaten, Sulfaten, Sulfonaten, Tetrafluoroboraten oder Hexafluorophosphaten kombiniert mit substituierten Ammonium-, Phosphonium-, Pyridinium- oder Imidazolium-Kationen.

Mit vielen organischen Produktgemischen bilden ionische Flüssigkeiten zwei Phasen, woraus sich die Möglichkeit einer mehrphasigen Reaktionsführung zur Abtrennung homogener Katalysatoren ergibt. Einen allgemeinen Überblick zu diesem Thema findet man z. B. bei T. Welton Chem. Rev. 1999, 99, 2071-2083; J. D. Holbrey, K. R. Seddon Clean Products and Processes 1999, 1, 223-236; P. Wasserscheid, W. Keim Angew. Chem. 2000, 112, 3926-3945 und R. Sheldon Chem. Commun. 2001, 2399-2407.

In einigen Veröffentlichungen wird die mehrphasige Reaktionsführung zur leichteren Separation homogener Katalysatoren beschrieben: zum Beispiel die Hydrierung von Olefinen mit Rhodium(I) (R. F. de Souza et al. Polyhedron 1996, 15, 1217-1219.) oder Hydroformylierungsreaktionen (Y. Chauvin et al. Angew. Chem. 1995, 107, 2941-2943. N. Karodia et al. Chem. Commun. 1998, 2341-2342). In allen diesen Beispielen wird die Produktseparation durch Phasentrennung erreicht.

Dieses Verfahren hat teilweise den Nachteil, dass die eingesetzten Standardkatalysatoren wie beispielsweise der von Chauvin

eingesetzte Wilkinson-Katalysator $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{I})\text{Cl}]$ (Angew. Chem. 1995, 107, 2941-2943) nicht vollständig in der polaren ionischen Flüssigkeit (Organohexafluorophosphat, -tetrafluoroborat) zurückbleibt, sondern auch in die Produktphase diffundiert („Katalysator-leaching“). Abhilfe schafft hier eine Modifizierung des Katalysators, so dass dieser vollständig in der ionischen Flüssigkeit verbleibt. Dies kann zum Beispiel durch den Ersatz des Triphenylphosphanliganden durch die Natriumsalze des mono- und trisulfonierten Triphenylphosphans erreicht werden, jedoch nimmt 10 in diesem Fall die katalytische Aktivität dramatisch ab.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein Verfahren bereitzustellen, welches die einfache Rezyklierung des Hydrosilylierungskatalysators bei der Herstellung von organomodifizierten 15 Polysiloxanen ermöglicht.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass unter Verwendung einer Katalysatorphase, bestehend aus einer geeigneten Kombination eines Standardhydrosilylierungskatalysators mit einer ionischen 20 Flüssigkeit, CC-Mehrfachbindungen enthaltende Substanzen mit ($\text{Si}-\text{H}$) -funktionellen Polysiloxanen hydrosilyliert werden können. Nach Ablauf der Reaktion kann die Katalysatorphase durch simple Phasenseparation (Abdekantieren der Produktphase oder Filtration) 25 von der Produktphase getrennt und ohne Aktivitätsverlust direkt wieder eingesetzt werden.

Überraschenderweise tritt hierbei selbst bei Verwendung der Standardkatalysatoren kein „Katalysator-leaching“ auf, so dass das Produkt metallfrei erhalten wird. Dadurch entfällt im Gegensatz 30 zu den von Chauvin (Angew. Chem. 1995, 107, 2941-2943) beschriebenen Hydrierungsreaktionen die Modifizierung der Liganden, um ein „leaching“ zu verhindern. Des Weiteren wurde überraschenderweise gefunden, dass die ionische Flüssigkeit einen stabilisierenden Einfluss auf die Aktivität des Übergangsmetallkatalysators besitzt, da diese auch bei mehrfacher Wiederverwendung des ein- 35

gestzten Katalysators nicht negativ beinflusst wird, sondern gleich bleibt.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von organomodifizierten Polysiloxanen durch übergangsmetall-katalysierte Addition von SiH-Gruppen enthaltenden Polysiloxanen an CC-Mehrfachbindungen enthaltende Substanzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

- 10 a) die Reaktion in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten durchgeführt und
- b) nach Beendigung der Reaktion diese wieder zusammen mit dem gelösten Katalysator von der Reaktionsmischung separiert wird.

15

Ferner ist es möglich eine ionische Flüssigkeit auch nach einer Standardhydrosilylierungsreaktion, die gemäß dem Stand der Technik durchgeführt wurde, zu der Reaktionsmischung zu geben. Im ersten Fall (Zugabe der ionische Flüssigkeit zur Reaktionsmischung vor oder während der Hydrosilylierungsreaktion) wird die erfindungsgemäße Katalysatorphase *in situ* gebildet, während die Zugabe einer ionischen Flüssigkeit zur Reaktionsmischung einer Standardhydrosilylierungsreaktion, d.h. nach vollständig abgelaufener Reaktion (100 % SiH-Umsatz), der Extraktion des Katalysators aus der Reaktionsmischung beziehungsweise aus der Produktphase gleichkommt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Extraktion der bei der Standardhydrosilylierungsreaktion verwendeten Katalysatoren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass als Extraktionsmittel der Reaktionsmischung nach beendeter Reaktion zugesetzte ionische Flüssigkeiten verwendet werden.

In allen Fällen wird durch die Zugabe der ionischen Flüssigkeit eine Katalysatorphase generiert, die den Hydrosilyierungskata-

lysator homogen gelöst enthält und die ohne Katalysatorverluste von der Produktphase durch einfaches Abdekantieren oder Filtrieren abgetrennt werden kann. Diese Katalysatorphase kann ohne weitere Nachbehandlung in weiteren Hydrosilylierungsreaktionen eingesetzt werden, wobei kein Aktivitätsverlust des Hydrosilylierungskatalysators auftritt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit eine problemlose Rezyklierung des teuren Edelmetallkatalysators.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Durchführung von Standardhydrosilylierungsreaktionen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der Reaktionsmischung rezyklierte Mischungen aus Katalysator und ionischer Flüssigkeit zugesetzt werden.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von organomodifizierten Polysiloxanen durch Übergangsmetallkatalysierte Addition von SiH-Gruppen enthaltenden Polysiloxanen an CC-Mehrfachbindungen enthaltende Substanzen und der damit verbundenen unmittelbaren Wiederverwendbarkeit der Übergangsmetallkatalysatoren für nachfolgende Katalysezyklen ist dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktionsgemisch eine ionische Flüssigkeit zugegeben wird, die sich aus mindestens einer quartären Stickstoff und/oder Phosphorverbindung und mindestens einem Anion zusammensetzt und deren Schmelzpunkt unterhalb ca. + 250 °C, vorzugsweise unterhalb ca. + 150 °C, insbesondere unterhalb ca. + 90 °C liegt.

20 Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzten ionischen Flüssigkeiten bestehen aus mindestens einem Kation der allgemeinen Formeln:



5

in denen

R^1, R^2, R^3, R^4 gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen,

10

einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere Heteroatome (Sauerstoff, NH, NR' mit R' C₁ bis C₅-Alkylrest, insbesondere -CH₃) unterbrochenen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe

-O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(O)C-NH, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)-O-, -O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-,

20

-N(CH₃)-S(O₂)-, unterbrochenen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen endständig OH, NH₂, N(H)R' mit R' C₁- bis C₅-Alkylrest, funktionalisierten linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen blockweise oder statistisch aufgebauten Polyether gemäß -(R⁵-O)_n-R⁶ bedeuten,

25

wobei

R⁵ ein 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest,

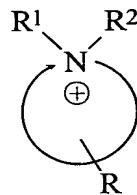
30

n 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 15, ist und

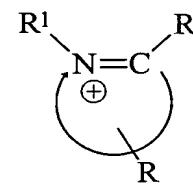
R⁶ Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet oder ein Rest -C(O)-R⁷ mit

5 R^7 gleich einem linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einem Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen ist.

10 Als Kationen kommen ferner Ionen in Betracht, die sich von gesättigten oder ungesättigten cyclischen Verbindungen sowie von aromatischen Verbindungen mit jeweils einem dreibindigen Stickstoffatom in einem 4- bis 10-, vorzugsweise 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring ableiten, der gegebenenfalls substituiert sein kann. Solche Kationen lassen sich vereinfacht (d. h. ohne Angabe 15 von genauer Lage und Zahl der Doppelbindungen im Molekül) durch die nachstehenden allgemeinen Formeln (5) und (6) wiedergeben.



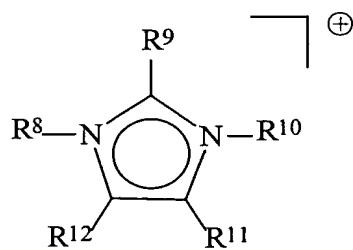
(5)



(6)

20 R^1 und R^2 besitzen dabei die vorgenannte Bedeutung,
25 R ist ein Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen. Beispiele für cyclische Amine der vorgenannten Art sind Pyrrolidin, Dihydropyrrol, Pyrrol, Indol, Carbazol, Piperidin, Pyridin, die isomeren Picoline und Lutidine, Chinolin und iso-Chinolin. Die cyclischen Amine der allgemeinen Formeln (5) und (6) können unsubstituiert ($R = H$), einfach oder auch mehrfach durch den Rest R substituiert sein.

- Als Kationen kommen weiterhin Ionen in Betracht, die sich von gesättigten acyclischen, gesättigten oder ungesättigten cyclischen Verbindungen sowie von aromatischen Verbindungen mit jeweils mehr als einem dreibindigen Stickstoffatom in einem 4- bis 10-, vorzugsweise 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring ableiten.
- Diese Verbindungen können sowohl an den Kohlenstoffatomen als auch an den Stickstoffatomen substituiert sein, vorzugsweise durch Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und durch Phenylreste. Sie können ferner durch, gegebenenfalls substituierte, Benzolringe und/oder Cyclohexanringe unter Ausbildung mehrkeriger Strukturen aneliiert sein. Beispiele für solche Verbindungen sind Pyrazol, 3,5-Dimethylpyrazol, Imidazol, Benzimidazol, N-Methylimidazol, Dihydropyrazo, Pyrazolidin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethylpyrazin, Cimolin, Phthalazin, Chinazolin, Phenazin und Piperazin. Insbesondere vom Imidazol und seinen Alkyl- und Phenylderivaten abgeleitete Kationen der allgemeinen Formel (7) haben sich als Bestandteil ionischer Flüssigkeit bewährt.
- Als Kationen kommen ferner Ionen in Betracht, welche zwei Stickstoffatome enthalten und durch die allgemeine Formel (7) wiedergegeben sind



25

in denen

- R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere Heteroatome (Sauerstoff,

NH, NR' mit R' C₁ bis C₅-Alkylrest,) unterbrochenen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe -O-C(O)-, -(O)C-O-, 5 -NH-C(O)-, -(O)C-NH, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)-O-, -O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O₂)-, unterbrochenen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen endständig OH, NH₂, N(H)R' mit R' C₁- bis 10 C₅-Alkylrest, funktionalisierten linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen blockweise oder statistisch aufgebauten Polyether aufgebaut aus -(R⁵-O)_n-R⁶ bedeuten,
wobei
15 R⁵ ein 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender Kohlenwasserstoffrest,
n 1 bis 30 ist und
R⁶ Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 20 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet oder ein Rest -C(O)-R⁷ mit
25 R⁷ gleich einem linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einem Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen ist.
30

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzten ionischen Flüssigkeiten bestehen aus mindestens einem der vorgenannten Kationen kombiniert mit jeweils einem Anion. Bevorzugte Anionen werden ausgewählt aus der Gruppe - ohne Anspruch auf Vollständigkeit - der Halogenide, Bis(perfluoralkylsulfonyl)-amide, Alkyl- und Aryltosylate, Perfluoralkyltosylate, Nitrate, Sulfate, Hydrogensulfate, Alkyl- und Arylsulfate, Perfluoralkyl-

sulfate, Sulfonate, Alkyl- und Arylsulfonate, perfluorierte Alkyl- und Arylsulfonate, Alkyl- und Arylcarboxylate, Perfluoralkylcarboxylate, Perchlorate, Tetrachloroaluminate, Saccharinate. Weiterhin sind Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und Phosphat 5 bevorzugte Anionen.

Die ionische Flüssigkeit wird durch Variation des Kations und des Anions so modifiziert, dass die ionische Flüssigkeit mit der Produktphase nicht mischbar ist, der Katalysator aber in der ionischen Flüssigkeit löslich und in der Produktphase nicht löslich 10 ist.

Die Menge zugesetzter ionischer Flüssigkeit besitzt einen Massenanteil im Bereich von 0,1 bis 98 %, vorzugsweise 0,1 bis 20 %, 15 besonders bevorzugt 0,5 bis 5 % an der heterogenen Reaktionsmischung.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von organomodifizierten Polysiloxanen durch Übergangsmetallkatalysierte Addition 20 von SiH-Gruppen enthaltenden Polysiloxanen an CC-Mehrfachbindungen enthaltende Substanzen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten und der damit verbundenen unmittelbaren Wiederverwendbarkeit der Übergangsmetallkatalysatoren für nachfolgende Katalysezyklen beruht darauf, dass ionische Flüssigkeiten, 25 wie sie voranstehend beschrieben wurden, vor, während oder nach der Hydrosilylierung zur Reaktionsmischung gegeben werden.

Vorzugsweise wird der Katalysator vor der Reaktion in einer ionischen Flüssigkeit gelöst und dann zu den Reaktanden gegeben. Als 30 Katalysator können alle literaturbekannten Hydrosilyierungskatalysatoren verwendet werden. Beispiele für solche Hydrosilyierungskatalysatoren sind Hexachloroplatinsäure (IV) (Speyer-Katalysator), cis-Diamindichloroplatin (II) (*cis*-Pt), Di- μ -chlorodichloro-bis-(cyclohexen)diplatin (II) (Pt-92), Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid (Rh-100). Diese Auswahl stellt jedoch 35 keine Einschränkung bezüglich der in Frage kommenden Hydrosilyierungskatalysatoren dar.

Ionische Flüssigkeiten können prinzipiell in allen Hydrosilylierungsreaktionen, wie im Stand der Technik beispielsweise beschrieben in Walter Noll "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1968; Bogdan Marciniec,
5 Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Oxford: Pergamon Press, 1992; DE-A-21 31 741; DE-A-198 59 759; DE-A-199 07 814 eingesetzt werden. Die vorgenannten Patentschriften werden als Referenz für die bevorzugten Edukte (sowohl hinsichtlich der (Si-H)-funktionellen Polydimethylsiloxane als auch der
10 CC-Mehrfachbindungen enthaltenden Substanzen) sowie Reaktionsbedingungen aufgeführt.

15 Beispiele für das erfindungsgemäße Verfahren:

Allgemeine Versuchsdurchführung:

Ein (Si-H)-funktionelles Polydimethylsiloxan wird zusammen mit
20 1,3 Äquivalenten (CC-Mehrfachbindungen bezogen auf (Si-H)-Funktionen) einer CC-Mehrfachbindung enthaltende Verbindungen auf 50 bis 160 °C, vorzugsweise auf 80 bis 100 °C erhitzt. Zu dieser Mischung werden 20 ppm (Metallgehalt bezogen auf Gesamtansatzgröße) Hydrosilylierungskatalysator gelöst in einer ionischen Flüssigkeit (0,5 g pro 0,02 val (Si-H)-funktionelles Polydimethylsiloxan) gegeben und bei vorzugsweise 80 bis 100 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Bestimmung des (Si-H)-Wertes verfolgt. Nach vollständigem (Si-H)-Umsatz wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das organomodifizierte
25 Polydimethylsiloxan von der Katalysatorphase abfiltriert oder durch einfaches Abdekantieren von der Katalysatorphase getrennt. In allen Fällen wird die Metall-freiheit sowie die chemische Identität des organomodifizierten Polydimethylsiloxan durch ICP-OES (*Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*)
30 und NMR-Spektroskopie nachgewiesen.
35

Beispiel 1:

14,2 g (0,02 val) eines α,ω -(Si-H)-Polydimethylsiloxans mit einer Gesamtkettenlänge von 20 Si-Atomen werden zusammen mit 14,6 g (0,026 mol) eines Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 g/mol und einem Propylenglycolanteil von 40 % auf 90 °C erhitzt. Zu dieser Mischung werden 1,6 mg (20 ppm) Hexachloroplatinsäure (IV) (Speyer-Katalysator) gelöst in 0,5 g 1,2,3-Tri-methylimidazolium-methylsulfat gegeben und bei 90 °C gerührt. Nach 3 Stunden wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polyethersiloxan von der Katalysatorphase abfiltriert. Das Polyethersiloxan wird als wasserklare leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten.

15

Beispiel 2:

250 g (0,085 val) eines α,ω -(Si-H)-Polydimethylsiloxans mit einer Gesamtkettenlänge von 80 Si-Atomen werden zusammen mit 62,1 g (0,11 mol) eines Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 g/mol und einem Propylenglycolanteil von 40 % auf 90 °C erhitzt. Zu dieser Mischung werden 16,6 mg (20 ppm) Hexachloroplatinsäure (IV) (Speyer-Katalysator) gelöst in 10 g REWOQUAT® CPEM (Cocos-pentaethoxy-methylammonium-methosulfat) gegeben und bei 90 °C gerührt. Nach 1 Stunde wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polyethersiloxan durch Zentrifugation von der Katalysatorphase abgetrennt. Das Polyethersiloxan wird als wasserklare farblose Flüssigkeit erhalten. Im Produkt werden 5 ppm Platin gehalt nachgewiesen.

30

Beispiel 3:

14,2 g (0,02 val) eines α,ω -(Si-H)-Polydimethylsiloxans mit einer Gesamtkettenlänge von 20 Si-Atomen werden zusammen mit 12,66 g (0,026 mol) eines Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol und einem Propylenglycolanteil von 100 % auf 90 °C erhitzt. Zu dieser Mischung werden 4,8 mg (20 ppm) Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid (Rh-100) gelöst in 0,5 g 1,2-Dimethyl-3-butyylimidazolium-bromid gegeben und bei 90 °C gerührt. Nach 5 Stunden wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polyethersiloxan von der Katalysatorphase abfiltriert. Das Polyethersiloxan wird als wasserklare farblose Flüssigkeit erhalten.

15 Beispiel 4:

28,4 g (0,04 val) eines α,ω -(Si-H)-Polydimethylsiloxans mit einer Gesamtkettenlänge von 20 Si-Atomen werden zusammen mit 21,74 g (0,052 mol) eines Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol und einem Propylenglycolanteil von 100 % auf 90 °C erhitzt. Zu dieser Mischung werden 0,8 mg (10 ppm) cis-Diamindichloroplatin (II) (cis-Pt) gelöst in 1 g 1,2,3-Trimethylimidazolium-methylsulfat gegeben und bei 90 °C gerührt. Nach 5 Stunden wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polyethersiloxan von der Katalysatorphase abfiltriert. Das Polyethersiloxan wird als wasserklare farblose Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 5:

30 28,4 g (0,04 val) eines α,ω -(Si-H)-Polydimethylsiloxans mit einer Gesamtkettenlänge von 20 Si-Atomen werden zusammen mit 21,74 g (0,052 mol) eines Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol und einem Propylenglycolanteil von 100 % auf 90 °C erhitzt. Zu dieser Mischung werden 1,5 mg (10 ppm) Hexachloroplatinsäure (IV) (Speyer-Katalysator) gelöst in 1 g 1,2,3-Trimethylimidazolium-methylsulfat gegeben und bei 90 °C gerührt. Nach 5 Stunden wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das

Polyethersiloxan von der Katalysatorphase abfiltriert. Das Polyethersiloxan wird als wasserklare farblose Flüssigkeit erhalten.

5 Beispiel 6:

14,2 g (0,02 val) eines α,ω -(Si-H)-Polydimethylsiloxans mit einer Gesamtkettenlänge von 20 Si-Atomen werden zusammen mit 12,66 g (0,026 mol) eines Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht 10 von 400 g/mol und einem Propylenglycolanteil von 100 % auf 90 °C erhitzt. Zu dieser Mischung werden 4,9 mg (20 ppm) Tris(triphenylphosphoran)rhodium(I)chlorid (Rh-100) gelöst in 0,5 g 1,2-Dimethyl-3-octylimidazolium-tetrafluoroborat gegeben und bei 15 90 °C gerührt. Nach 5 Stunden wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polyethersiloxan von der Katalysatorphase abdekantiert. Das Polyethersiloxan wird als wasserklare farblose Flüssigkeit erhalten.

20 Beispiel 7:

14,2 g (0,02 val) eines α,ω -(Si-H)-Polydimethylsiloxans mit einer Gesamtkettenlänge von 20 Si-Atomen werden zusammen mit 12,66 g (0,026 mol) eines Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht 25 von 400 g/mol und einem Propylenglycolanteil von 100 % auf 90 °C erhitzt. Zu dieser Mischung werden 1,5 mg (20 ppm) Hexachloroplatinsäure (IV) (Speyer-Katalysator) gelöst in 0,5 g 4-Methyl-1-butylpyridinium-tetrafluoroborat gegeben und bei 90 °C gerührt. Nach 1 Stunde wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das 30 Polyethersiloxan von der Katalysatorphase abdekantiert. Das Polyethersiloxan wird als wasserklare farblose Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 8:

14,2 g (0,02 val) eines α,ω -(Si-H)-Polydimethylsiloxans mit einer Gesamtkettenlänge von 20 Si-Atomen werden zusammen mit 14,6 g (0,026 mol) eines Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 g/mol und einem Propylenglycolanteil von 40 % auf 90 °C erhitzt. Zu dieser Mischung werden 5,2 mg (20 ppm) Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid (Rh-100) gelöst in 0,5 g 3-Methyl-1-butylpyridinium-chlorid gegeben und bei 90 °C gerührt. Nach 2 Stunden wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polyethersiloxan von der Katalysatorphase abfiltriert. Das Polyethersiloxan wird als wasserklare farblose Flüssigkeit erhalten.

15 Beispiel 9:

71 g (0,1 val) eines α,ω -(Si-H)-Polydimethylsiloxans mit einer Gesamtkettenlänge von 20 Si-Atomen werden zusammen mit 58,7 g (0,13 mol) eines Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol und einem Ethylenglycolanteil von 100 % auf 90 °C erhitzt. Zu dieser Mischung werden 5 mg (20 ppm) Di- μ -chloro-dichloro-bis-(cyclohexen)diplatin (II) (Pt-92) gelöst in 3 g 1,2,3-Trimethylimidazolium-methylsulfat gegeben und bei 90 °C gerührt. Nach 5 Stunden wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polyethersiloxan von der Katalysatorphase abfiltriert. Das Polyethersiloxan wird als wasserklare Flüssigkeit erhalten. Die zurückgewonnene Katalysatorphase wird noch fünf weitere Male eingesetzt, wobei keine Abnahme der Katalysatorreakтивität beobachtet werden kann und die Produktqualität gleichbleibend gut ist.

30

Beispiel 10:

147,1 g (0,05 val) eines d,w-(Si-H)-Polydimethylsiloxans mit einer Gesamtkettenlänge von 80 Si-Atomen werden zusammen mit 7,4 g (0,065 mol) Allylglycidylether auf 115 °C erhitzt. Zu dieser Mischung werden 8 mg (20 ppm) Hexachloroplatinsäure (IV) (Speyer-Katalysator) gelöst in 2,5 g 1,2,3-Trimethylimidazolium-methylsulfat gegeben und bei 115 °C gerührt. Nach 3 Stunden wird

auf Raumtemperatur abgekühlt und das epoxyfunktionelle Polydimethylsiloxan von der Katalysatorphase abdekantiert. Das epoxyfunktionelle Polydimethylsiloxan wird als wasserklare farblose Flüssigkeit erhalten.

5

Beispiel 11:

22,7 g (0,03 val) eines (Si-H)-Polydimethylsiloxans mit einer Gesamtkettenlänge von 50 Si-Atomen und fünf seitenständigen (Si-H)-Funktionen werden zusammen mit 4,5 g (0,039 mol) Allylglycidylether auf 115 °C erhitzt. Zu dieser Mischung werden 1,4 mg (20 ppm) Hexachloroplatinsäure (IV) (Speyer-Katalysator) gelöst in 0,5 g 1,2,3-Trimethylimidazolium-methylsulfat gegeben und bei 115 °C gerührt. Nach 3 Stunden wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das epoxyfunktionelle Polydimethylsiloxan von der Katalysatorphase abdekantiert. Das epoxyfunktionelle Polydimethylsiloxan wird als wasserklare farblose Flüssigkeit erhalten.

20

Beispiel 12:

15,15 g (0,02 val) eines (Si-H)-Polydimethylsiloxans mit einer Gesamtkettenlänge von 50 Si-Atomen und fünf seitenständigen (Si-H)-Funktionen werden zusammen mit 12,6 g (0,026 mol) eines Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol und einem Propylenglycolanteil von 100 % auf 90 °C erhitzt. Zu dieser Mischung werden 1,5 mg (20 ppm) Hexachloroplatinsäure (IV) (Speyer-Katalysator) gelöst in 0,5 g 1,2,3-Trimethylimidazolium-methylsulfat gegeben und bei 90 °C gerührt. Nach 1 Stunde wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polyethersiloxan von der Katalysatorphase abdekantiert. Das Polyethersiloxan wird als wasserklare farblose Flüssigkeit erhalten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von organomodifizierten Polysiloxanen durch übergangsmetallkatalysierte Addition von SiH-

5 Gruppen enthaltenden Polysiloxanen an CC-Mehrfachbindungen enthaltende Substanzen, dadurch gekennzeichnet, dass

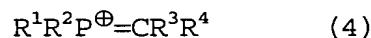
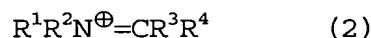
a) die Reaktion in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten durchgeführt und

10 b) nach Beendigung der Reaktion diese wieder zusammen mit dem gelösten Katalysator von der Reaktionsmischung separiert wird.

2. Verfahren zur Durchführung von Standardhydrosilylierungsreak-

15 tionen, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsmischung gemäß Anspruch 1 b) zurückgewonnene bzw. separierte Mischungen aus Katalysator und ionischer Flüssigkeit zugesetzt werden.

20 3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die ionischen Flüssigkeiten aus mindestens einem Kation der allgemeinen Formeln (1) bis (4) bestehen:



in denen

30 R^1, R^2, R^3, R^4 gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 35 40 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere Hete-

roatome (Sauerstoff, NH, NR' mit R' C₁- bis C₅-Alkylrest,) unterbrochenen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe -O-C(O)-, - (O)C-O-, -NH-C(O)-, - (O)C-NH, - (CH₃)N-C(O)-, - (O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)-O-, -O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O₂)-, unterbrochenen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen endständig OH, NH₂, N(H)R' mit R' C₁- bis C₅-Alkylrest, funktionalisierten linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen blockweise oder statistisch aufgebauten Polyether gemäß -(R⁵-O)_n-R⁶ bedeuten,

wobei

R⁵ ein 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest,

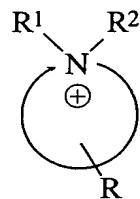
n 1 bis 30 ist und

R⁶ Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet oder ein Rest -C(O)-R⁷ mit

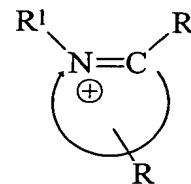
R⁷ gleich einem linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einem Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen ist.

35 4. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass solche Kationen verwendet werden, die sich von gesättigten oder ungesättigten cyclischen Verbindungen sowie von aromatischen Verbindungen mit jeweils einem dreibindigen

Stickstoffatom in einem 4- bis 10-gliedrigen heterocyclischen Ring der allgemeinen Formeln (5) und (6) ableiten



(5)



(6)

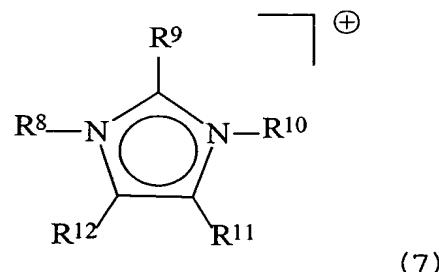
5

worin

R¹ und R² die vorgenannte Bedeutung haben,

R ein Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen sein kann.

- 15 5. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Kationen der allgemeinen Formel (7) mitverwendet werden



(7)

20

in denen

R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere Heteroatome (Sauerstoff, NH, NR' mit R' C₁- bis C₅-Alkylrest,) unterbrochenen linearen oder verzweigten

30

aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe $-O-C(O)-$, $-(O)C-O-$, $-NH-C(O)-$, $-(O)C-NH$, $-(CH_3)N-C(O)-$, $-(O)C-N(CH_3)-$, $-S(O_2)-O-$,
5 $-O-S(O_2)-$, $-S(O_2)-NH-$, $-NH-S(O_2)-$, $-S(O_2)-N(CH_3)-$, $-N(CH_3)-S(O_2)-$, unterbrochenen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen endständig OH, NH₂, N(H)R' mit R' C₁- bis C₅-Alkylrest, funktionalisierten linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen blockweise oder statistisch aufgebauten Polyether aufgebaut aus $-(R^5-O)_n-R^6$ bedeuten,
10 wobei

15 R⁵ ein 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender Kohlenwasserstoffrest,

n 1 bis 30 ist und

20 R⁶ Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet oder ein Rest $-C(O)-R^7$ mit
25 R⁷ gleich einem linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einem Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen ist.

- 30
6. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ionischen Flüssigkeiten ein Anion ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Bis(perfluoralkylsulfonyl)amide, Alkyl- und Aryltosylate, Perfluoralkyltosylate, Nitrate, Sulfate, Hydrogensulfate, Alkyl- und Arylsulfate, Perfluoralkylsulfate, Sulfonate, Alkyl- und Arylsulfonate, perfluorierte Alkyl- und Arylsulfonate, Alkyl- und Arylcarboxylate, Perfluoralkylcar-

boxylate, Perchlorate, Tetrachloroaluminate, Saccharinate enthalten. Weiterhin sind Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und Phosphat bevorzugte Anionen.

- 5 7. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ionischen Flüssigkeiten ein Kation ausgewählt aus der Gruppe der in 2-Position substituierten Imidazoliumionen und als Anion Methylsulfat, insbesondere 1,2,3-Trimethylimidazoliumion, enthalten.
- 10
- 15 8. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als ionische Flüssigkeiten Mischungen aus zwei oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formeln 1 bis 7 eingesetzt werden.
- 20 9. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge zugesetzter ionischer Flüssigkeit einen Massenanteil im Bereich von 0,1 bis 98 %, vorzugweise 0,1 bis 20 %, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 % besitzt.

Zusammenfassung:

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von organomodifizierten Polysiloxanen durch übergangsmetallkatalysierte Addition von SiH-Gruppen enthaltenden Polysiloxanen an CC-Mehrfachbindungen enthaltende Substanzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

- 5 a) die Reaktion in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten durchgeführt und
- 10 b) nach Beendigung der Reaktion diese wieder zusammen mit dem gelösten Katalysator von der Reaktionsmischung separiert wird.